

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kazuhiko ODA, et al.

GAU:

SERIAL NO.: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: COMPOSITE SUBSTANCE CONTAINING METAL PARTICLES, CONDUCTIVE PASTE AND
MANUFACTURING METHOD THEREOF

43
D.G.
8-22-01

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-180342	June 15, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

J1046 U.S. PTO
09/879043
06/13/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 6月15日

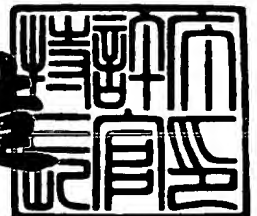
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-180342

出 願 人
Applicant(s): ティーディーケイ株式会社

2001年 4月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3027600

【書類名】 特許願

【整理番号】 P01616

【提出日】 平成12年 6月15日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 H01B 1/20

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

【氏名】 小田 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

【氏名】 丸野 哲司

【発明者】

【住所又は居所】 秋田県由利郡仁賀保町平沢字前田151 ティーディーケー エムシーシー株式会社内

【氏名】 田中 公二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

【氏名】 佐々木 昭

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081606

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 美次郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014513

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属粒子含有組成物、導電ペースト及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電ペースト用金属粒子含有組成物であって、

導電ペーストに含まれるべき有機成分と相溶性を持つ溶剤で湿潤された金属粒子または金属化合物粒子を含む

導電ペースト用金属粒子含有組成物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載された金属粒子含有組成物であって、

前記金属粒子または金属化合物粒子は、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下である金属粒子含有組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載された金属粒子含有組成物であって

前記溶剤は、前記金属粒子または前記金属化合物粒子を 100 重量部として、2～100 重量部含まれている金属粒子含有組成物。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 の何れかに記載された金属粒子含有組成物であって、

前記溶剤は、有機ビヒクルを含む金属粒子含有組成物。

【請求項 5】 金属粒子含有組成物と、有機バインダと、溶剤とを含有する導電ペーストであって、

前記金属粒子含有組成物は、請求項 1 乃至 4 の何れかに記載されたものでなり、前記有機バインダ及び前記溶剤と混合されている導電ペースト。

【請求項 6】 セラミック基体と、電極とを含む電子部品であって、

前記電極は、請求項 5 に記載された導電ペーストを用いて形成され、前記セラミック基体によって支持されている電子部品。

【請求項 7】 導電ペースト用金属粒子含有組成物の製造方法であって、

水洗浄を経て生成された未乾燥の金属粒子または金属化合物粒子に、導電ペーストに含まれるべき有機成分と相溶性を持ち、かつ、水と相溶性のない溶剤を加え、前記水分を前記溶剤によって置換する工程を含む金属粒子含有組成物の製造方法。

【請求項 8】 請求項 7 に記載された金属粒子含有組成物の製造方法であって、

前記溶剤は、前記金属粒子の全量を 1 0 0 重量部として、3 ～ 3 0 重量部加える

金属粒子含有組成物の製造方法。

【請求項 9】 請求項 8 に記載された金属粒子含有組成物の製造方法であって、

前記溶剤とともに、界面活性剤を加え、前記界面活性剤は、前記金属粒子の全量を 1 0 0 重量部として、0 . 0 5 ～ 1 0 . 0 重量部加える金属粒子含有組成物の製造方法。

【請求項 1 0】 請求項 7 乃至 9 の何れかに記載された金属粒子含有組成物の製造方法であって、

水と相溶性のある第 2 の溶剤を加える金属粒子含有組成物の製造方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 0 に記載された金属粒子含有組成物の製造方法であって、

前記第 2 の溶剤は、前記金属粒子の全量を 1 0 0 重量部として、0 . 3 ～ 3 0 重量部を添加する金属粒子含有組成物の製造方法。

【請求項 1 2】 請求項 1 0 または 1 1 に記載された金属粒子含有組成物の製造方法であって、

前記第 2 の溶剤は、アセトンである金属粒子含有組成物の製造方法。

【請求項 1 3】 金属粒子含有組成物と、有機成分とを含む導電ペーストの製造方法であって、

前記金属粒子含有組成物は、請求項 7 乃至 1 2 の何れかに記載された製造方法によつて得られ、

前記金属粒子含有組成物と、前記有機成分とを混合する工程を含む導電ペーストの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電ペースト用金属粒子含有組成物、導電ペースト及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化に伴い、これらに用いられる電子部品もまた小型化が要求されている。なかでもセラミックスを使用したインダクタ、コンデンサ、フィルタ等の機能部品は、多層積層構造により、特性の向上とともに、小型化が図られるようになってきた。

【0003】

このような積層部品は、セラミックス粉末を有機ビヒクルと混合し、シート法または印刷法等の手段で作製されたグリーンシートに、電極となる導電ペーストを印刷し、積層、圧着及び切断等の工程を経た後、焼成され、更に、外部電極を形成することにより製造される。導電ペーストは、所定の金属粉末を、有機ビヒクル（有機バインダ）及び有機溶剤中に分散させたものからなる。

【0004】

導電ペーストに用いられる金属粉末の製造方法としては、気相化学反応法、沈殿還元法、還元析出法または熱還元法等と称される種々の方法が知られている。何れの場合も、金属粉末を水洗浄した後、乾燥させて製造される。導電ペーストの調製に当っては、乾燥した金属粉末を、有機ビヒクル及び有機溶剤中に分散させていた。

【0005】

しかしながら、乾燥した金属粉末は凝集し易く、金属粉末が本来持っている粒

径よりも大きな粒径の金属凝集粒子を生成してしまう。特に、最近は、電極膜厚の薄膜化に対応して、金属粉末の微粉化が進行しており、金属粉末の凝集が発生し易くなっている。

【 0 0 0 6 】

金属粉末の凝集が発生すると、この金属粉末を、有機ビヒクル及び有機溶剤中に分散させて、導電ペーストを調製した場合、導電ペーストに大きな金属凝集粒子が内在することになってしまう。金属凝集粒子の内在する導電ペーストを用いて電子部品の電極を形成した場合、電子部品の信頼性及び歩留を著しく低下させる。例えば、セラミック積層部品の内部電極を形成した場合、図 1 に示すように、内部電極 1 に金属凝集粒子 1 1 が発生することがある。金属凝集粒子 1 1 の粒径が、内部電極 1 の膜厚よりも大きくなると、内部電極 1 - 1 間のセラミックス 2 の部分を極端に圧迫し、信頼性を著しく低下させるとともに、歩留まりを低下させる。

【 0 0 0 7 】

金属凝集粒子を、元の金属粒子に分離するためには、導電ペースト製造における混合分散に長時間をかけなければならない、必然的に、工程効率の低下、コストアップを招いてしまう。

【 0 0 0 8 】

更に、従来、導電ペーストは、金属粉末をビヒクル及び有機溶剤と混合したのち、三本ロールを用い、混練分散させていたが、三本ロールによる分散作業には、機械的な構造から種々の危険性を伴い、作業自体も熟練度が要求されるなど、製造時に適切に管理しなければならない点が多く、煩雑である。しかも、分散作業時間が長いことからコストアップも招く。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、金属粒子の凝集を起こさない金属粒子含有組成物、及び、導電ペーストを提供することである。

【 0 0 1 0 】

本発明のもう一つの課題は、電子部品の信頼性及び歩留を著しく向上させ得る

金属粒子含有組成物、及び、導電ペーストを提供することである。

【 0 0 1 1 】

本発明の更にもう一つの課題は、上述した金属粒子含有組成物、及び、導電ペーストを、安価に製造する方法を提供することである。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

上述した課題を解決するため、本発明に係る導電ペースト用金属粒子含有組成物は、導電ペーストに含まれるべき有機成分と相溶性を持つ溶剤で湿潤された金属粒子または金属化合物粒子を含む。

【 0 0 1 3 】

上述したように、本発明に係る電ペースト用金属粒子含有組成物は、溶剤で湿潤された金属粒子または金属化合物粒子を含むから、従来の乾燥した金属粉末と異なって、金属粒子または金属化合物粒子（以下金属粒子と称する）が、 $1\mu\text{m}$ 以下、例えば、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の粒径に微小化されても、凝集することがない。このため、金属粉末の凝集に起因する種々の問題が解決され、信頼性、及び、歩留まりが著しく向上する。

【 0 0 1 4 】

しかも、金属粒子の凝集が発生しないのに加えて、溶剤が導電ペーストに含まれるべき有機成分と相溶性を持つため、導電ペースト製造時に、金属粒子含有組成物を、有機ビヒクル及び溶剤に極めて円滑、均一、かつ、迅速に分散させることができる。このため、混合分散に要する作業時間が著しく短縮され、工程効率が向上し、コストダウンが図られる。

【 0 0 1 5 】

金属粒子を湿潤する溶剤は、金属粒子を100重量部として、2～100重量部含まれる。この溶剤は、有機ビヒクルを含む。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る導電ペースト用金属粒子含有組成物は、水洗浄を経て生成された未乾燥の金属粒子に、導電ペーストに含まれるべき有機成分と相溶性を持ち、かつ、水と相溶性のない溶剤を加え、水分を溶剤によって置換することによって製

造することができる。

【 0 0 1 7 】

この工程には、金属粒子または金属化合物粒子を乾燥させる工程が含まれない。従って、金属粒子または金属化合物粒子の凝集を生じることがない。

【 0 0 1 8 】

水洗浄を経て生成された未乾燥の金属粒子に加えられる溶剤は、水とは相溶性がないので、水から分離され、金属粒子に付着する。図 1 は、この状態を模式的に示す図で、金属粒子 1 2 の周りに、溶剤 1 3 が付着している状態を示している。このため、溶剤 1 3 の付着した金属粒子 1 2 が沈殿し、水から分離される。

【 0 0 1 9 】

本発明に係る導電ペースト用金属粒子含有組成物の製造工程において用いられる溶剤、即ち、水と相溶性のない溶剤としては、この種の溶剤として従来より周知のものであれば、使用することができる。具体的一例としては、例えば、テルピネオール等を挙げることができる。この溶剤は、金属粒子の全量を 1 0 0 重量部として、3 ～ 3 0 重量部加えられる。

【 0 0 2 0 】

更に、金属粒子に対する溶剤の湿潤性を高めるため、溶剤とともに、界面活性剤を加えることが好ましい。界面活性剤としては、カチオン系、ノニオン系、アニオン系等の公知のものはいずれも使用可能である。界面活性剤は、金属粒子の全量を 1 0 0 重量部として、0. 0 5 ～ 1 0. 0 重量部加える。図 2 は、界面活性剤を加えた場合の金属粒子の状態を模式的に示す図で、金属粒子 1 2 の周りに、界面活性剤 1 4 が付着し、その周りに、溶剤 1 3 が付着している。

【 0 0 2 1 】

更に好ましくは、上述した溶剤とは別に、水と相溶性のある第 2 の溶剤を加えることのできる。図 3 は第 2 の溶剤を加えた後の金属粒子の状態を模式的に示す図である。図 3 に示すように、この第 2 の溶剤 1 6 を加えることにより、僅かではあるが、金属粒子 1 2 上に残っている水分 1 5 を、第 2 の溶剤 1 6 によって、金属粒子上から完全に、かつ、迅速に除去することができる。

【 0 0 2 2 】

第 2 の溶剤は、前記金属粒子の全量を 1 0 0 重量部として、0. 3 ~ 3 0 重量部を添加する。第 2 の溶剤として用い得る具体的一例は、アセトンである。アセトンは揮発性が極めて高く、水と反応して、水を揮発させる。

【 0 0 2 3 】

金属粒子は、従来より周知の製造方法、例えば、気相化学反応法、沈殿還元法、還元析出法または熱還元法等によって製造できる。但し、これらの製造方法において、通常採用される乾燥工程は含まない。即ち、水洗浄後に乾燥させることなく、溶剤を加えて、金属粒子を溶剤によって湿潤させる。本発明の適用される金属粒子には、材料上の制限は殆どない。N i、C u、A g、F eまたはこれらの合金等の粒子に、広く適用できる。

【 0 0 2 4 】

本発明に係る導電ペーストの製造方法では、上述した金属粒子含有組成物と、有機成分、具体的には、有機ビヒクル及び溶剤とを混合する。

【 0 0 2 5 】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。但し、本発明はかかる事例に限定されるものではない。

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

<実施例 1>

a. 金属粒子含有組成物の製造方法

気相化学反応法により得られた N i 金属粒子を水洗浄し、平均粒径 0. 3 5 μ m の N i 金属粒子及び水を含むスラリーを得た。このスラリーは、N i 金属粒子 1 0 0 重量部に対して、水が 8 0 重量部含まれていた。

【 0 0 2 7 】

上述のスラリーに対し、溶剤としてテルピネオール 3 ~ 3 0 重量部、カチオン系界面活性剤 0. 0 5 ~ 1 0. 0 重量部を混合し、攪拌し、N i 金属粒子を凝集沈降させ、水を分離した。このとき、第 2 の溶剤として、アセトン 0. 3 ~ 3 0 重量部を添加することにより、N i 金属粒子の凝集沈降速度を促進させ、スラリー中の水を効果的に排除し、テルピネオールに置換することができる。

【 0 0 2 8 】

得られた金属粒子含有組成物は、平均粒径 $0.35 \mu\text{m}$ の Ni 金属粒子 100 重量部に対して、43 重量部の有機成分を含む。

【 0 0 2 9 】

b. 導電ペーストの製造方法

上記工程によって得られた金属粒子含有組成物を用い、Ni 金属粒子含有率 50 wt %、及び、所定の粘度になるように、有機ビヒクル及び有機溶剤を加えて混合し、導電ペーストを製造した。この導電ペーストを、ドクターブレード法によりシート化し、乾燥させた。これを試料 No. 1 とする。

【 0 0 3 0 】

< 比較例 1 >

a. 金属粉末の製造方法

気相化学反応法により得られた Ni 金属粒子を水洗浄し、更に、乾燥させて、平均粒径 $0.35 \mu\text{m}$ の Ni 金属粒子（乾燥 Ni 金属粉末）を得た。

【 0 0 3 1 】

b. 導電ペーストの製造方法

上記工程によって得られた Ni 金属粉末を用い、Ni 金属粒子含有率 50 wt %、及び、所定の粘度になるように有機ビヒクル及び有機溶剤を加えて混合し、導電ペーストを製造した。この導電ペーストを、ドクターブレード法によりシート化し、乾燥させた。これを試料 No. 2 とする。

【 0 0 3 2 】

< 評価方法及び評価結果 >

試料 1、2 について、乾燥シートの密度、及び、表面粗さについて評価した。乾燥シートの密度は、乾燥させたシートを所定の大きさに切断し、その体積と重量から算出した値を評価した。

【 0 0 3 3 】

乾燥シートの表面粗さは、表面粗さ計（（株）東京精密製サーフ] ム 570 A ルビー端子 0.8 mm R ）を用いて測定し、評価した。表 1 に評価結果を示す。表 1 中の数値はサンプル数 10 個の平均である。

表 1

試料No.	Ni 金属成分の 原料形態	乾燥シート 密度(g/cm ³)	乾燥シート表面粗さ(μm)	
			Ra	Rmax
1	湿潤	5.8	0.03	0.28
2	乾燥粉末	5.3	0.06	0.54

表 1 に示されているように、本発明の実施例 1 で得られた試料 No. 1 は、乾燥シート表面粗さ R a、R m a x が、比較例 1 で得られた試料 No. 2 のその約半分の値になっており、極めて表面性のよい電極膜が得られていることが解る。

【 0 0 3 4 】

< 実施例 2 >

a. 金属粒子含有組成物の製造方法

気相化学反応法により得られた A g 金属粒子を水洗浄し、平均粒径 0. 1 5 μ m の A g 金属粒子及び水を含むスラリーを得た。このスラリーは、A g 金属粒子 1 0 0 重量部に対して、水が 8 0 重量部含まれていた。

【 0 0 3 5 】

上述のスラリーに対し、溶剤としてテルピネオール 3 ～ 3 0 重量部、カチオン系界面活性剤 0. 0 5 ～ 1 0. 0 重量部を混合し、攪拌し、A g 金属粒子を凝集沈降させ、水を分離した。このとき、第 2 の溶剤として、アセトン 0. 3 ～ 3 0 重量部を添加することにより、A g 金属粒子の凝集沈降速度を促進させ、スラリー中の水を効果的に排除し、テルピネオールに置換することができる。

【 0 0 3 6 】

得られた金属粒子含有組成物は、平均粒径 0. 1 5 μ m の A g 金属粒子 1 0 0 重量部に対して、4 3 重量部の有機成分を含む。

【 0 0 3 7 】

b. 導電ペーストの製造方法

上記工程によって得られた金属粒子含有組成物を用い、A g 金属粒子含有率 8 0. w t %、及び、所定の粘度になるように、有機ビヒクル及び有機溶剤を加えて混合し、導電ペーストを製造した。この導電ペーストを、ドクターブレード法によりシート化し、乾燥させた。これを試料No. 3 とする。

【 0 0 3 8 】

< 比較例 2 >

a. 金属粉末の製造方法

気相化学反応法により得られた A g 金属粒子を水洗浄し、更に、乾燥させて、平均粒径 0. 1 5 μ m の A g 金属粒子（乾燥 A g 金属粉末）を得た。

【 0 0 3 9 】

b. 導電ペーストの製造方法

上記工程によって得られた A g 金属粉末を用い、A g 金属粒子含有率 8 0 w t %、及び、所定の粘度になるように有機ビヒクル及び有機溶剤を加えて混合し、導電ペーストを製造した。この導電ペーストを、ドクターブレード法によりシート化し、乾燥させた。これを試料No. 4 とする。

【 0 0 4 0 】

< 評価方法及び評価結果 >

試料 3、4 について、乾燥シートの密度、及び、表面粗さについて評価した。乾燥シートの密度は、乾燥させたシートを所定の大きさに切断し、その体積と重量から算出した値を評価した。乾燥シートの表面粗さは、表面粗さ計（（株）東京精密製サーフ] ム 5 7 0 A ルビー端子 0. 8 m m R）を用いて測定し、評価した。表 2 に評価結果を示す。表 1 中の数値はサンプル数 1 0 個の平均である。

表 2

試料No.	Ni 金属成分の 原料形態	乾燥シート 密度(g/cm ³)	乾燥シート表面粗さ(μm)	
			Ra	Rmax
3	湿潤	6.6	0.02	0.19
4	乾燥粉末	5.8	0.04	0.43

表 2 に示されているように、本発明の実施例 2 で得られた試料 No. 3 は、乾燥シート表面粗さ Ra、Rmax が、比較例 4 で得られた試料 No. 4 の約半分の値になっており、極めて表面性のよい電極膜が得られていることが解る。

【0041】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、次のような効果を得ることができる。

(a) 金属粒子の凝集を起こさない金属粒子含有組成物、及び、導電ペーストを提供することができる。

(b) 電子部品の信頼性及び歩留を著しく向上させ得る金属粒子含有組成物、及び、導電ペーストを提供することができる。

(c) 上述した金属粒子含有組成物、及び、導電ペーストを、安価に製造する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る製造方法において、水洗浄を経て生成された未乾燥の金属粒子に溶剤が付着した状態を模式的に示す図である。

【図 2】

本発明に係る製造方法において、界面活性剤を加えた場合の金属粒子の状態を模式的に示す図である。

【図 3】

本発明に係る製造方法において、第 2 の溶剤を加えた後の金属粒子の状態を模式的に示す図である。

【図 4】

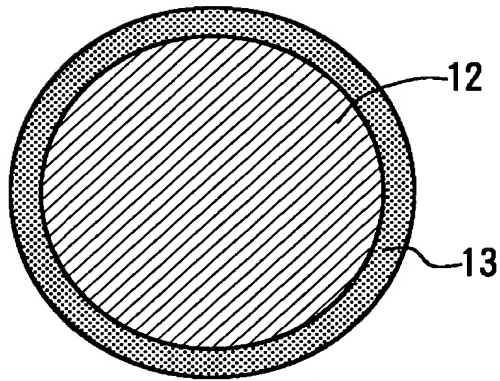
従来技術の問題点を説明する図である。

【符号の説明】

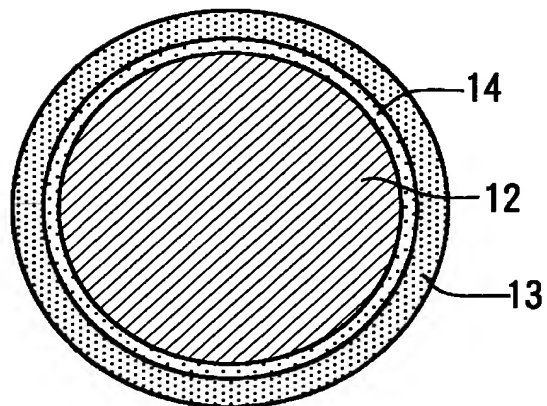
- | | |
|-----|------|
| 1 2 | 金属粒子 |
| 1 3 | 溶剤 |

【書類名】 図面

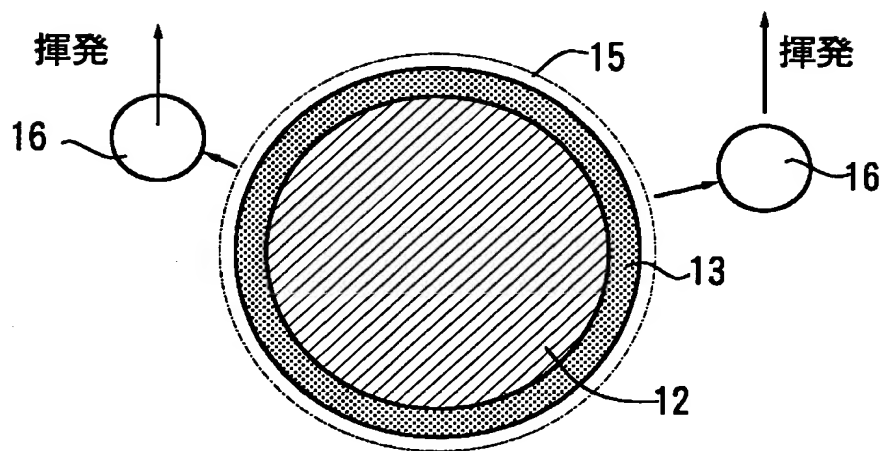
【図 1】



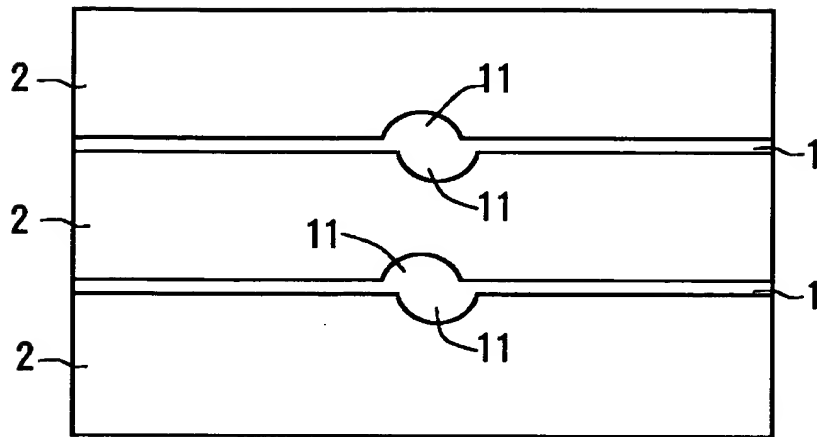
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、金属粒子の凝集を起こさない金属粒子含有組成物、及び、導電ペーストを提供する。

【解決手段】 導電ペーストに含まれるべき有機成分と相溶性を持つ溶剤 1 3 で湿潤された金属粒子または金属化合物粒子 1 2 を含む。製造に当っては、水洗浄を経て生成された未乾燥の金属粒子または金属化合物粒子に、導電ペーストに含まれるべき有機成分と相溶性を持ち、かつ、水と相溶性のない溶剤を加え、水分を溶剤によって置換する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名 ティーディーケイ株式会社